

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

-1- (JAPIO)  
AN - 93-047741  
TI - REMOVING METHOD FOR OXIDE FILM ON SURFACE OF SUBSTRATE  
PA - (2351872) DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD  
IN - IZUMI, AKIRA; MATSUKA, TAKESHI  
PN - 93.02.26 J05047741, JP 05-47741  
AP - 91.08.20 91JP-235403, 03-235403  
SO - 93.06.28 SECT. E, SECTION NO. 1389; VOL. 17, NO. 340, PG. 144:  
IC - H01L-021/308; H01L-021/306  
JC - 42.2 (ELECTRONICS--Solid State Components)  
AB - PURPOSE: To suppress generation itself of particles upon etching and to improve the quality of a semiconductor device by supplying mixture vapor of hydrogen fluoride and alcohol to a substrate in which its surface is sufficiently dried, and etching the front surface of the substrate.  
CONSTITUTION: As a pretreatment of a silicon wafer, a silicon wafer 10

is placed on a hot plate, and the wafer 10 is sufficiently dried by heating, irradiating with an ultraviolet or infrared ray, drying with hot air, etc. After the surface of the wafer 10 is sufficiently dried, mixture vapor of mixture liquid 24 of hydrogen fluoride and alcohol such as methanol is, in order to remove an oxide film from the surface of the wafer 10, supplied to a vessel 12 to be etched. Thus, generation itself of particles upon etching can be suppressed while obtaining a practical etching rate, and the quality of a semiconductor device can be improved.

L41 ANSWER 45 OF 97 CA COPYRIGHT 1998 ACS  
AN 119:38964 CA  
TI Removal of oxide film from semiconductor device substrate by etching  
IN Izumi, Akira; Matsuka, Takeshi  
PA Dainippon Screen Mfg, Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.  
CODEN: JKXXAF  
PI JP 05047741 A2 930226 Heisei - WPAT=?  
AI JP 91-235403 910820  
DT Patent  
LA Japanese

IC ICM H01L021-308  
ICS H01L021-306  
CC 76-3 (Electric Phenomena)  
AB The method involves drying up the substrate and etching the surface of the substrate by HF-alc. mixt. vapor. Particle generation in etching is prevented.  
ST etching oxide removal semiconductor device; hydrogen fluoride alc etching vapor  
IT Semiconductor devices (oxide removal from, by etching with hydrogen fluoride-alc. vapor)  
IT Etching (with hydrogen fluoride-alc. mixt. vapor, for oxide removal, from semiconductor substrate)  
IT 7664-39-3, Hydrogen fluoride, uses  
RL: USES (Uses) (etching source, vapor with alc., for oxide removal, from semiconductor substrate)  
IT 67-56-1, Methanol, uses  
RL: USES (Uses) (etching source, vapor with hydrogen fluoride, for oxide removal, from semiconductor substrate)

(MeOH-HF) v etch SiO<sub>2</sub>

NE

(HF-MeOH) vapor  
SiO<sub>2</sub>  
etch

-1- (WPAT)  
AN - 93-105881/13  
XRAM- C93-047364  
XRPX- N93-080189  
TI - Removal of oxidn. film on substrate surface - includes drying substrate  
surface with dried silicon wafer, etching wafer surface to suppress  
particle generation by etching NoAbstract  
DC - L03 U11  
PA - (DNIS ) DAINIPPON SCREEN SEIZO KK  
PR - 91.08.20 91JP-235403  
NUM - 1 patent(s) 1 country(s)  
PN -- JP05047741 A 93.02.26 \* (9313)  
AP -- 91JP-235403 91.08.20 8p H01L-021/308  
IC1 - H01L-021/308  
IC2 - H01L-021/306  
FN - WPD29P51.GIF

Izumi et al.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平5-47741

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 21/308

21/306

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 7342-4M

B 7342-4M

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-235403

(22)出願日 平成3年(1991)8月20日

(71)出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

(72)発明者 泉 昭

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 大日本スクリーン製造株式会社内

(72)発明者 松家 毅

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 大日本スクリーン製造株式会社内

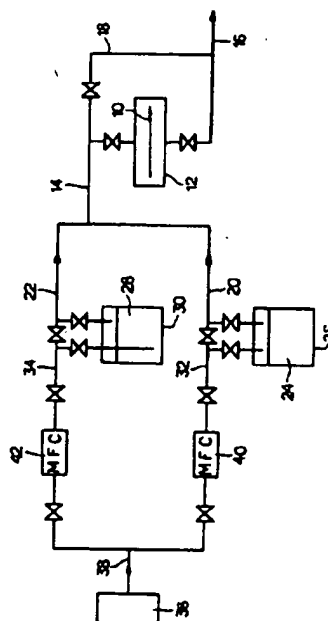
(74)代理人 弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 基板表面の酸化膜の除去方法

(57)【要約】

【目的】 基板表面の酸化膜を除去する場合に、実用的なエッチングレートを確認しながら、エッチング処理に伴うパーティクルの生成自体を抑制し、半導体デバイスの品質向上を図る。

【構成】 エッチング工程に先立ち、ホットプレート加熱、赤外線照射、紫外線照射、熱風乾燥などによってシリコンウエハを十分に乾燥させて基板表面の乾き度を向上させる。表面が十分に乾燥したシリコンウエハに対しフッ化水素とアルコールとの混合ペーパーを供給してウエハ表面をエッチング処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液滴が除去された後の基板表面の乾き度を向上させるために基板を十分に乾燥させる工程と、表面が十分に乾燥した基板に対しフッ化水素とアルコールとの混合ペーパーを供給して基板表面をエッチングする工程とからなる、基板表面の酸化膜の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

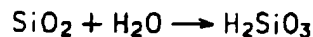
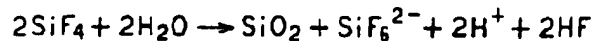
【産業上の利用分野】この発明は、大規模集積回路等の半導体デバイスの製造プロセスにおいて、基板表面の酸化膜、例えばシリコンウエハの表面に形成された酸化膜を除去する方法に関し、特に、エッチング処理に伴うパーティクルの生成を抑えるための技術に係るものである。

## 【0002】

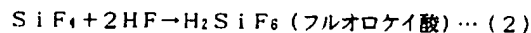
【従来の技術】半導体デバイスの製造工程においては、デバイスの動作特性に対し悪影響を与えるような各種の汚染が起こることが考えられるため、製造工程の各段階においてシリコンウエハ表面の清浄化のための様々な努力がなされている。

【0003】シリコンウエハの表面に形成される自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)も、ウエハ表面に対する汚染の1つであると考えられるが、この自然酸化膜は、シリコンウエハを大気中に放置しておくだけでも、ウエハ表面に10~20Åの厚みに容易に形成されてしまい、また、半導体デバイスの製造プロセスにおける各種の洗浄・エッチング工程においても二次的に形成される。

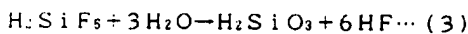
【0004】ここで、ソース、ドレイン等の電極が形成されるべき下地に自然酸化膜が残存していたりすると、\*



## 【0011】



## 【0012】



【0013】そして、上記のようにして発生したパーティクルをウエハ表面から除去し、或いはパーティクルの生成自体を抑制することを目的として、従来、以下に示すような対策が行なわれている。

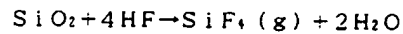
【0014】フッ酸液を使用し、ウェットステーションと呼ばれるバッチ式ウェット洗浄槽やスピンプロセッサと呼ばれる枚葉式ウェット洗浄槽を用いてウェットエッチング処理する場合においては、その処理に伴って発生したパーティクルを、エッチング工程後に純水を用いて十分にリンス処理することにより、シリコンウエハの表面から除去するようにしている。

【0015】また、フッ化水素と水との混合ペーパーを使用し、その混合ペーパーを密閉容器内へ導入してペー※50

\* 正常な電極の機能が得られなくなり、また、金属電極を形成する場合にコンタクト抵抗を低く抑えるためにも、シリコンウエハ表面から自然酸化膜を完全に除去しておかなければならない。

【0005】シリコンウエハの表面から酸化膜を除去する方法として、ウェット式及びドライ式の各種のエッチング処理方法が提案され実施されている。ところが、何れの方法においても、エッチング処理に伴うパーティクルの発生を避けられず、品質上の大きな問題となっている。すなわち、酸化膜(SiO<sub>2</sub>)の除去にはフッ酸(フッ化水素酸)或いはフッ化水素ペーパーが一般的に使用され、シリコンウエハに対しフッ化水素(HF)が供給されると、次の反応により、シリコンウエハの表面から酸化膜が除去される。

## 【0006】

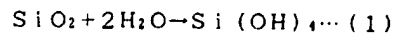


## 【0007】(g:気相)

【0008】ところが、この場合に、下記の反応式

(1)に示すような好ましくない副反応や(2)に示すようなエッチングの逆反応、或いは反応式(2)、(3)に示すような反応が起こって、ウエハ表面にコロイド状のメタケイ酸H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>や二酸化ケイ素等を生成し、これらの不揮発性の反応生成物が凝集してパーティクルになると考えられている。

## 【0009】



## 【0010】

## 【化1】

※パーエッチング処理する方法では、エッチング処理終了後に密閉容器内を減圧して、発生したパーティクルを真空吸引により雰囲気ガスと一緒にウエハ表面から持ち去って除去するようにしている。

【0016】以上の2つの方法は、エッチング処理に伴って一旦発生したパーティクルを後処理によりウエハ表面から除去しようとするものであるが、フッ化水素と水との混合ペーパーを使用して気相でエッチング処理する方法において、シリコンウエハの温度を上げてエッチングすることにより、パーティクルの発生自体を抑制しようとする方法も行なわれている。

## 【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フッ酸を用いてウェットエッチング処理した後、純水リンス処理する方法では、純水中からシリコンウエハ表面へパー

ティクルが再付着したり、純水リンス処理後の乾燥工程においてウエハ表面へのパーティクルの付着が起こったりする、といった問題点がある。また、シリコンウエハ上に微細な回路パターンが形成されているような場合には、微細な凹部内へ純水が流入し難く、また、その液交換が不十分となり、十分なリンス効果を上げることができず、シリコンウエハの表面にパーティクルが残留付着したままになる、といった問題点がある。

【0018】また、フッ化水素と水との混合ベーパーによるベーパーエッチング処理後に減圧処理する方法では、耐腐食性を有するとともに減圧仕様等を兼ね備えた装置を必要とし、装置全体のシステムが複雑化する。また、一旦パーティクルが発生してしまうと、それをシリコンウエハの表面から除去するのは極めて難しいが、この方法では、パーティクルを物理的吸引力だけでウエハ表面から脱離させようとするものであるため、そのパーティクル除去効率の面で信頼性に欠けるといった問題点がある。

【0019】一方、ベーパーエッチング処理時におけるシリコンウエハの温度を調節してパーティクルの発生自体を抑制する方法では、室温近くでシリコンウエハの微妙な温度調節が必要であるが、その微妙な調節は非常に難しい。また、パーティクルの発生を或る程度は抑制することができるが、工程そのものを基本的に変える方法ではないので、抑制効果には限界があつて不十分である。さらに、シリコンウエハの温度を上げると、ウエハ上に水が結露しにくくなるため、パーティクルの発生が抑えられるのであるが、水と共にウエハ上へのフッ化水素の結露も抑制されることになり、この結果、酸化膜のエッチングレートが非常に低くなる。従つて、実用的な範囲でエッチングレートを或る程度以上に確保しながらエッチング処理を行なう場合には、實際上この方法を採用することはできない。

【0020】この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、エッチング処理時における基板の温度を調節する、といった単なる条件的な対応によらずに、エッチング処理に伴うパーティクルの生成自体を抑制することができる新規な、基板表面の酸化膜の除去方法を提供することを技術的課題とする。

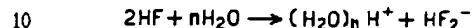
【0021】

【課題を解決するための手段】この発明では、前工程において洗浄されスピンドライ法や引上げ乾燥法などによって表面から液滴が除去された基板について、その表面の酸化膜を除去するに際し、エッチング工程に先立ち、基板表面の乾き度を向上させる目的で、ホットプレート加熱、IRランプ加熱、UVランプ加熱、熱風乾燥などによって基板を十分に乾燥させるようにした。そして、表面が十分に乾燥した基板に対しフッ化水素とアルコールとの混合ベーパーを供給して基板表面のエッチング処理を行なうようにした。

【0022】従来のエッチング処理方法では、フッ化水素と共に水を使用し、フッ酸水溶液によるウェットエッチング或いはフッ化水素と水との混合ベーパーによるベーパーエッチングを行なうようにしていた。フッ化水素と共に水を使用するのは、化2の反応式に示すように、HFを解離させてエッチング反応における活性種である $\text{HF}_2^-$ を生成するのに $\text{H}_2\text{O}$ が必要であるからである。

【0023】

【化2】



【0024】また、基板表面の酸化膜をエッチング処理する前の段階においては、基板の前工程処理の種類や基板の保存状況に応じて量の異なった吸着水が基板表面に残存している。

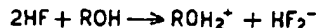
【0025】このように、エッチング反応においては必ず水が関与し、しかも、エッチング処理前の基板の表面には、量の多少はあるが、常に吸着水が残存している。一方、上述したように、反応系内での水の存在は、エッチング処理に伴うパーティクル発生の原因の一つとなっている。

【0026】これに対し、この発明の方法では、エッチング工程に先立って、基板表面の乾き度を向上させるために基板を十分に乾燥させるようにしているため、基板表面の付着水分が殆んど存在せず、かつ、エッチング処理にはフッ化水素とアルコールとの混合ベーパーが使用され、水を使用しないので、雰囲気中の水分量は極めて低く抑えられる。しかも、アルコール、特に分子量が小さいメタノールやエタノールなどとは無限大に溶解し合うため、エッチング反応に伴って副生成物として生成された水は、雰囲気中に含まれるアルコール中に溶解し、反応の系外へ効率良く持ち出されて除去される。従つて、基板表面にも、また雰囲気中にも、水分が殆んど存在しない状態でエッチング処理が行なわれるため、パーティクルの生成が抑えられる。特に、基板表面に吸着水が残存していると、エッチング反応の初期においてエッチングが大いに促進される一方、パーティクルも生成し易くなるが、この発明の方法によれば、そのようなパーティクルの生成を抑制することができる。

【0027】一方、エッチング工程においては、フッ化水素と共にアルコールが基板に対し供給されるので、化3の反応式に示すように、水の代わりにアルコール(ROH)がフッ化水素(HF)を解離させて、エッチング反応における活性種である $\text{HF}_2^-$ を生成する。

【0028】

【化3】



【0029】そして、活性イオン $\text{HF}_2^-$ が酸化膜( $\text{SiO}_2$ )に有効に作用してエッチング反応が速やかに進行することになる。この発明の方法では、基板の温度を上げてパーティクルの生成を抑制するといったことは行な

わないので、エッチングレートを実用的な範囲に確保してエッチング処理を行なうことが可能である。

【0030】

【実施例】以下、この発明の好適な実施例について説明する。

【0031】この発明に係る方法は、連続した2つの処理段階からなる。まず、第1の段階では、基板、例えばシリコンウエハの表面の高度の乾燥を目的として、シリコンウエハの前処理を行なう。これには、例えば、ホットプレート上にシリコンウエハを載置して加熱したり、大気中においてシリコンウエハの表面にUVランプから紫外線を照射し或いはIRランプから赤外線を照射して加熱したり、熱風乾燥したりして、シリコンウエハを十分に乾燥させる。この場合、シリコンウエハ表面の高い乾き度を必要とするので、従来普通に使用されているスピンドライ乾燥法や温純水引上げ乾燥法などによってウエハ表面から液滴を除去した程度では不十分であり、それらの乾燥処理を施した後、さらに、上記のような方法で乾燥処理を行なう必要がある。そして、シリコンウエハの表面を十分に乾燥させたあと、第2段階として、シリコンウエハの表面から酸化膜を除去するために、エッチング処理を行なう。このエッチング処理では、フッ化水素とアルコール、例えばメタノールとの混合ベーパーが使用される。

【0032】図1は、この発明の方法におけるエッチング工程を実施するための装置の1例を示す概略構成図である。図において、酸化膜が被着形成されたシリコンウエハ10が収容される容器12は、その全体がテフロンを用いて形成されており、その内部は外部から気密に隔離されている。この容器12には、それぞれテフロン製の、ベーパーの供給管路14及び排気管路16が接続されており、また、バイパス管路18が付設されている。尚、図1には示されていないが、容器12の側面には、シリコンウエハを出し入れするための扉が設けられており、その扉に隣接してロードロック室を併設したり、また、他のプロセス装置と搬送ラインを接続してインライン化するような構成とすることもできる。

【0033】容器12の供給口側に連通している供給管路14には、2本の管路20、22が合流している。各管路20、22は、それぞれテフロン製であり、一方の管路20は、フッ化水素(HF)とメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )との混合液24が収容されたテフロン製のタンク26に連通接続されており、他方の管路22は、100%メタノール液28が収容されたテフロン製のタンク30に連通接続されている。HF- $\text{CH}_3\text{OH}$ 混合液24は、フッ化水素を38.5重量%、メタノールを61.5重量%の重量比で混合した共沸組成液であり、液組成が常に一定のまま変化しないようにされている。

【0034】また、各タンク26、30には、それぞれキャリアガスの供給管路32、34が連通接続されており、2本

の供給管路32、34は、キャリアガスである窒素ガスの供給源36に連通する共通管路38から分岐している。各供給管路32、34には、マスフローコントローラ40、42がそれぞれ介挿されている。そして、窒素ガス供給源36から各供給管路32、34を通して各タンク26、30内へ供給するキャリアガスとしての窒素ガスの供給量を各マスフローコントローラ40、42によってそれぞれ調節することにより、容器12へのフッ化水素-メタノールの混合ベーパーの供給量及びメタノールベーパーの供給量をそれぞれ調整するようにしている。また、HF- $\text{CH}_3\text{OH}$ 混合ベーパーの供給経路とは別にメタノールベーパーの供給経路を設けていることにより、容器12内へ供給するメタノールベーパーの濃度を非常に高く調整して、フッ化水素ベーパーに比してメタノールベーパーを過剰に容器12内へ供給することができるようになっている。また、エッチング処理終了後等において容器12の内部をバージすることができるよう、バルブを操作することによって、窒素ガス供給源36から各タンク26、30を通さずに窒素ガスだけを容器12内へ供給することができる構成とされている。

【0035】上記した構成の装置全体を22℃の雰囲気温度に調節された室に配置し、装置全体をその温度に保持するようにした。また、プロセス条件としてアルコール濃度を高い状態にするので、メタノールベーパーの供給経路の途中で結露して流量コントロールが不安定になったり、ミストが発生したりするなどの不都合が生じないようにするために、メタノールベーパーの供給側の温度と容器12の内部及びシリコンウエハ10自体の各温度とが同等になるように設定し、或いは、前者の温度よりも後者の温度が若干高くなるように設定するようにした。そして、容器12内へのフッ化水素-メタノール混合ベーパーの供給量及びメタノールベーパーの供給量をそれぞれ最適に条件設定して、シリコンウエハのエッチング処理を行なうようにした。

【0036】尚、上記説明では、フッ化水素とメタノールとの混合液24を使用して混合ベーパーを容器12内へ供給するようにしているが、フッ化水素のポンプを使用してフッ化水素の単独ベーパーを供給するようにしてもよい。また、アルコールとしては、メタノール以外にもエタノール、イソプロピルアルコール等を使用することができる。尚、タンク26内に収容されたHF- $\text{CH}_3\text{OH}$ 混合液24中のフッ化水素HFの濃度を十分低く抑えてもよい場合には、上記のように、別途メタノール液28のみを収容するタンク30を設け、フッ化水素-メタノールの混合ベーパーの供給経路とは別の経路からメタノールベーパーを容器12内へ供給する構成をとるには及ばない。

【0037】次に、上記装置を使用して行なった実験例及びその実験結果について説明する。各実験においては、リンドープn型、抵抗率2~8 $\Omega\cdot\text{cm}$ のシリコンウエハをそれぞれ用いた。そして、そのシリコンウエハを

通常の水蒸気酸化法により酸化して、2,000Åの厚みの熱酸化膜を表面に形成したものをサンプルとした。また、シリコンウエハを通常のドライ酸化法により酸化して、140Åの厚みの熱酸化膜を形成したものをサンプルとした。

【0038】また、実験には、フッ化水素-アルコール混合液として、森田化学工業(株)製の超高純度の共沸組成 $\text{HF}-\text{CH}_3\text{OH}$ 混合液( $\text{HF}:38.5$ 重量%、 $\text{CH}_3\text{OH}:61.5$ 重量%)を使用した。また、メタノールは、半井化学(株)製の電子工業向け超高純度品(ELグレード)を用い、また、窒素( $\text{N}_2$ )ガスは、日本酸素(株)製の超高純度グレードのものを用いた。比較実験に使用したフッ化水素-水混合液としては、橋本化成(株)製の超高純度の $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ 混合液( $\text{HF}:50$ 重量%、 $\text{H}_2\text{O}:50$ 重量%)を用いた。

【0039】また、評価には、日立電子エンジニアリング(株)製のレーザー表面異物検査装置(HLD-300B)を用い、処理前後におけるシリコンウエハ表面上のパーティクルの個数の増減を調べた。処理前のパーティクルの個数は、径が $0.4\mu\text{m}$ 以上のものについては20~40個/ウエハ、径が $0.28\mu\text{m}$ 以上のものについては約100個/ウエハであった。

【0040】そして、エッチング工程の前処理として行なうシリコンウエハの乾燥処理は、大気中において、通常使用されているホットプレートの表面にシリコンウエハを載置し、 $200^\circ\text{C}$ の温度で2分間加熱することにより行なった。また、290Wの低圧水銀ランプを使用し、大気中においてシリコンウエハの表面へ3分間紫外線を照射することにより、シリコンウエハの表面を乾燥させた。

【0041】エッチング処理は、室温 $22^\circ\text{C}$ において行なった。また、エッチング処理の開始前及び終了後にはそれぞれ、 $\text{N}_2$ ガスを10SLMの流量で1分間流して容器12内のバージを行なった。

【0042】[実験例1]

【0043】 $\text{HF}-\text{CH}_3\text{OH}$ 混合液24が収容されたタンク26内へ流入させる窒素ガス(キャリアガス)の流量、及び、メタノール液28が収容されたタンク30内へ流入させる窒素ガスの流量をそれぞれ1SLMとした。サンプルとしては、表面に2,000Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハ、並びに、表面に140Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハをそれぞれ使用し、前者の場合は $0.4\mu\text{m}$ 以上の大きさのパーティクルについて、また、後者の場合は $0.28\mu\text{m}$ 以上の大きさのパーティクルについて、それぞれの個数を調べて評価を行なった。

【0044】エッチング工程の前処理は、シリコンウエハの表面の乾燥度合を変化させて評価を行なえるようにするため、①純水リンス処理→スピンドライ乾燥、②純水リンス処理→スピンドライ乾燥→メタノールベーパー

リンス処理(容器12内にシリコンウエハ10を収容し、メタノール液28が収容されたタンク30内へ窒素ガスを5SLMの流量で流入させ、メタノールベーパーを容器12内へ供給することにより行なった。)、③純水リンス処理→スピンドライ乾燥→ $200^\circ\text{C}$ のホットプレート上で2分間加熱、の3通りで行なった。また、エッチング処理は、シリコンウエハの表面から酸化膜が完全に除去されるまで行なった。

【0045】実験結果を図2に示す。図2中、(a)、(b)、(c)で示したものが、表面に140Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハをサンプルとした場合の結果であって、(a)が上記①の前処理を行なったときの結果を、(b)が上記②の前処理を行なったときの結果を、(c)が上記③の前処理を行なったときの結果をそれぞれ示している。また、(A)、(B)、(C)で示したものが、表面に2,000Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハをサンプルとした場合の結果であって、(A)が上記①の前処理を行なったときの結果を、(B)が上記②の前処理を行なったときの結果を、(C)が上記③の前処理を行なったときの結果をそれぞれ示している。

【0046】図2に示した結果より、エッチング処理前におけるシリコンウエハの表面の乾き度に応じてエッチング処理後のパーティクル発生数が異なり、エッチング処理前にシリコンウエハを $200^\circ\text{C}$ のホットプレート上で2分間加熱してウエハ表面を十分に乾燥させると、続いて $\text{HF}-\text{CH}_3\text{OH}$ 混合ベーパーによるベーパーエッチング処理を行なったときに、パーティクルは全く発生しないことが分かった。すなわち、 $\text{HF}-\text{CH}_3\text{OH}$ ベーパーエッチング工程の前処理として、シリコンウエハの表面を十分に乾燥させる工程を付加することにより、パーティクルを発生させることなく酸化膜をエッチング除去できることが分かる。

【0047】[実験例2]

【0048】 $\text{HF}-\text{CH}_3\text{OH}$ 混合液24が収容されたタンク26内へ流入させる窒素ガスの流量を1SLMとし、メタノール液28が収容されたタンク30内へ流入させる窒素ガスの流量を0、0.5、1SLMと変化させて、それぞれの場合について検討した。また、比較例として、図1に示した装置と同等の構成の装置を使用し、フッ化水素-アルコール混合液に変えてフッ化水素-水混合液をタンク26に入れ、タンク26内へ流入させる窒素ガスの流量を1SLMとし、一方、 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ の混合ベーパーの供給経路と別の経路を通しては、希釈用の窒素ガスだけを容器12内へ、0、0.5、1SLMの各流量で供給して、それぞれエッチング処理を行なった。サンプルとしては、表面に140Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハを使用し、 $0.28\mu\text{m}$ 以上の大きさのパーティクルについて評価を行なった。

【0049】エッチング工程の前処理は、何れの場合も



共通で、純水リンス処理→スピンドライ乾燥→290W UVランプによる紫外線照射（大気中）3分間とした。エッチング処理は、シリコンウエハの表面から酸化膜が完全に除去されるまで行なった。

【0050】実験結果を図3に示す。図3中、(a)、(b)、(c)で示したものが、HF-CH<sub>3</sub>OHペーパーエッチング処理したときの結果であり、(A)、(B)、(C)で示したものが、HF-H<sub>2</sub>Oペーパーエッチング処理したときの結果である。

【0051】図3に示した結果より、希釈用窒素ガスの流量が何れの場合でも、HF-CH<sub>3</sub>OH混合ペーパーによるエッチング処理の方が、HF-H<sub>2</sub>O混合ペーパーによるエッチング処理に比べて、パーティクルの発生個数が著しく少ないことが分かった。尚、希釈用窒素ガスの流量を多くしてエッチング用ペーパーの濃度を低くすると、パーティクルの発生個数が減少するが、それと同時に、エッチングレートも低くなる。従って、エッチング用ペーパーの濃度を下げてパーティクルの生成を抑える方法は、実用的には採用し難い。

【0052】〔実験例3〕

【0053】HF-CH<sub>3</sub>OH混合液24が収容されたタンク26内へ流入させる窒素ガスの流量を5、2、5、2、1、0.5SLMと変化させ、一方、メタノール液28が収容されたタンク30内へ流入させる窒素ガスの流量を0、2、5、3、4、4.5SLMと変化させ、容器12内へ供給する窒素ガスの総量を5SLMと一定にして、それぞれの場合についてエッチング処理を行なった。また、比較例として、HF-CH<sub>3</sub>OH混合液の代わりにHF-H<sub>2</sub>O混合液を使用し、それに通ず窒素ガスの流量を5、2、5、2、1、0.5SLMと変化させ、一方、HF-H<sub>2</sub>O混合ペーパーの供給経路と別の経路を通して容器12内へ供給する希釈用の窒素ガスの流量を0、2、5、3、4、4.5SLMと変化させて、それぞれエッチング処理を行なった。サンプルとしては、表面に2,000Åの厚みの熱酸化膜が形成されたシリコンウエハを使用し、0.16μm以上の大きさのパーティクルの個数の増減を調べた。シリコンウエハ表面の酸化膜上のイニシャルパーティクル個数は、200~300個であった。

【0054】エッチング工程の前処理は、何れの場合にも、純水リンス処理→スピンドライ乾燥→290W UVランプによる紫外線照射（大気中）3分間とした。また、エッチング処理は、300~500Åの厚み分だけ熱酸化膜をハーフエッチングするようにした。

【0055】実験結果を図4に示す。図4中、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)で示したものが、HF-CH<sub>3</sub>OHペーパーエッチング処理した場合の結果であり、それらのうち、(a)が、HF-CH<sub>3</sub>OH混合液中への窒素ガスの流入量5SLM、希釈用窒素ガス流量0SLMのときの結果を、(b)が、それぞれの窒素

ガス流量2.5SLM、2.5SLMのときの結果を、(c)が、それぞれの窒素ガス流量2SLM、3SLMのときの結果を、(d)が、それぞれの窒素ガス流量1SLM、4SLMのときの結果を、(e)が、それぞれの窒素ガス流量0.5SLM、4.5SLMのときの結果をそれぞれ示している。また、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)で示したものが、HF-H<sub>2</sub>Oペーパーエッチング処理した場合の結果であり、それらのうち、(A)が、HF-H<sub>2</sub>O混合液中への窒素ガスの流入量5SLM、希釈用窒素ガス流量0SLMのときの結果を、(B)が、それぞれの窒素ガス流量2.5SLM、2.5SLMのときの結果を、(C)が、それぞれの窒素ガス流量2SLM、3SLMのときの結果を、(D)が、それぞれの窒素ガス流量1SLM、4SLMのときの結果を、(E)が、それぞれの窒素ガス流量0.5SLM、4.5SLMのときの結果をそれぞれ示している。

【0056】図4に示した結果により、HF-H<sub>2</sub>O混合ペーパーによりエッチング処理したときは、数千個/ウエハ以上のパーティクルが発生するのに対し、HF-CH<sub>3</sub>OH混合ペーパーによりエッチング処理したときは、パーティクルの発生個数は極めて少なく、条件によってはパーティクル個数が減少していることが分かる。

【0057】以上説明した通り、基板の前処理としての乾燥工程とフッ化水素-アルコール混合ペーパーによるエッチング工程とを組み合わせることで基板表面の酸化膜を除去するようにすれば、エッチング処理に伴うパーティクルの発生を抑制することができる。尚、この発明の方法は、それ単独で実施しても十分な効果を上げることができるが、さらに、従来から行なわれている酸化膜エッチング時におけるパーティクル発生の防止方法と組み合わせることも可能である。

【0058】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されかつ作用するので、この発明に係る方法により基板表面の酸化膜を除去するようにしたときは、実用的なエッチングレートを確保しつつ、エッチング処理に伴うパーティクルの発生そのものを抑えることができ、半導体デバイスの品質向上を図ることができる。そして、この発明の方法は、パーティクルの発生自体を無くすものであるため、エッチング工程後の純水リンス処理や減圧処理といった後処理が不要となり、簡単に実施することができるとともに、信頼性も高く、また、実施装置の構成自体も簡易になり、さらに、一連の処理における効率も良くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る基板表面の酸化膜の除去方法を実施するのに使用されるエッチング処理装置の1例を示す概略構成図である。

【図2】～

11

12

【図4】それぞれ、この発明の方法に関連して行なった実験の結果を示す図である。

【符号の説明】

10 シリコンウエハ

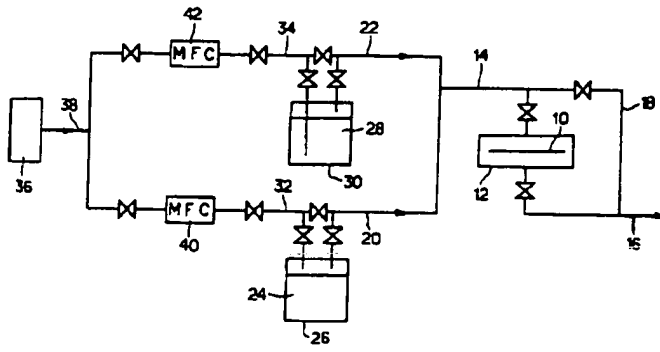
12 容器

24 フッ化水素-メタノール混合液

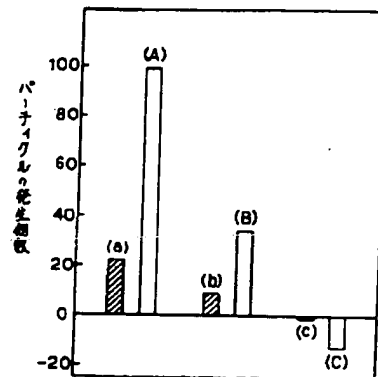
28 メタノール液

36 窒素ガス（キャリアガス）供給源

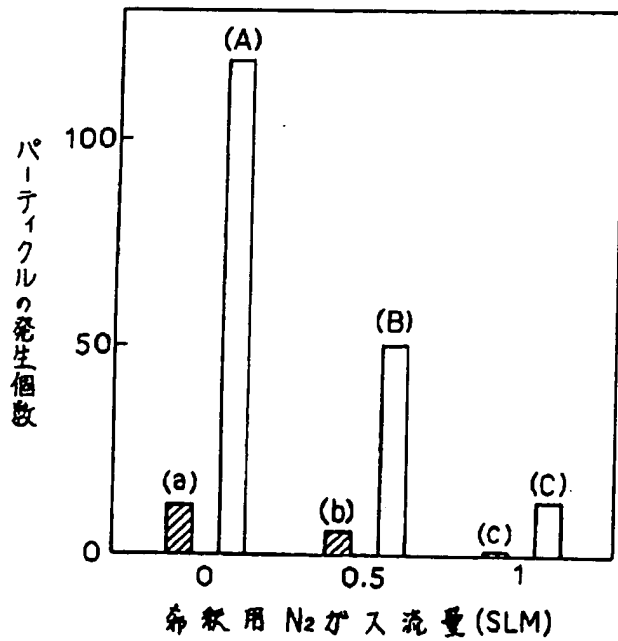
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

